

Необычно сильное резонансного типа изменение низкотемпературной теплопроводности в полупроводниках $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, легированных примесями $3d$ -переходных металлов

© А.Т. Лончаков, Н.Б. Груздев, В.И. Соколов

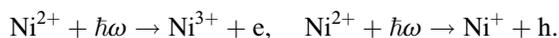
Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: visokolov@imp.uran.ru

Проведены исследования фононной теплопроводности в соединениях $ZnSe:Ni$ и $ZnS:Ni$. Для этих кристаллов методом стационарного потока тепла получены температурные зависимости коэффициента теплопроводности. Обнаружены минимумы теплопроводности в области температур 15–20 К. Предполагается, что причиной такого квазирезонансного характера являются процессы переброса, обусловленные рассеянием фононов на ангармонических колебательных модах кластера.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16299).

Примеси переходных $3d$ -металлов давно привлекают к себе внимание исследователей. Они имеют частично заполненные $3d$ -оболочки и под влиянием света могут либо отдавать электрон в зону проводимости, либо принимать электрон из валентной зоны, изменяя тем самым свое зарядовое состояние. Например,



Заряжаясь относительно решетки, атомы примеси, замещающие катион, вызывают деформацию решетки, смещая ионы ближайшего окружения в новые положения равновесия. Это в свою очередь ведет к появлению новых колебательных мод кластера, для наблюдения которых мы использовали метод экситонно-колебательной спектроскопии для материалов $ZnSe:Ni$ и $ZnS:Ni$. Спектры электропоглощения показали, что эти моды интенсивно взаимодействуют между собой (с увеличением номера колебательного повторения происходит перекачка энергии от доминантной моды к комбинированным). Было сделано предположение [1,2], что причиной взаимодействия этих мод является их значительная ангармоничность третьей и четвертой степени. Для проверки этого предположения была исследована фононная теплопроводность наших образцов, поскольку рассеяние фононов в кристалле очень чувствительно к ангармоничности колебаний решетки. Теплопроводность измерялась методом стационарного потока тепла при температуре 5–80 К. Измерения проводились на образцах $ZnSe:Ni$ (чистом и с различной концентрацией никеля) и $ZnS:Ni$.

Ранее [3] были получены температурные зависимости коэффициента теплопроводности для четырех образцов $ZnSe:Ni$ (образцы № 1–4 с концентрацией никеля соответственно $4.3 \cdot 10^{17}$, $5.4 \cdot 10^{17}$, $3.6 \cdot 10^{19}$ и 10^{20} cm^{-3}). Результаты показали, что у образцов с высокой концентрацией никеля ($3.6 \cdot 10^{19}$ и $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), начиная с самых низких температур, идет резкий спад теплопроводности и при $T_{\text{min}} = 15 \pm 1 \text{ K}$ наблюдается ее минимум. Здесь

ее значение примерно в 40 раз в первом и более чем в 200 раз во втором случае меньше максимальной величины теплопроводности чистого образца $ZnSe$. В дальнейшем обнаруживается рост теплопроводности и плавный ее переход к значениям для чистого $ZnSe$. Ранее столь ярко выраженный резонансный характер температурной зависимости теплопроводности не наблюдался ни в полупроводниках, ни в диэлектриках. В настоящей работе получены новые зависимости коэффициента теплопро-

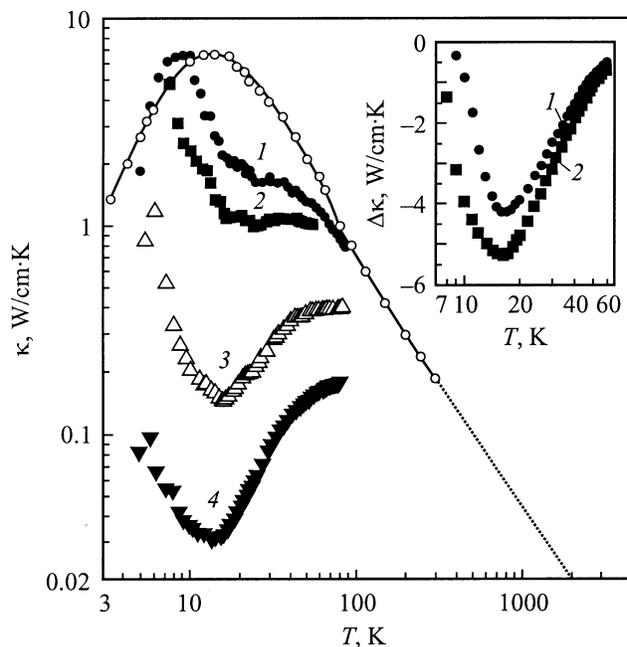


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности κ для четырех образцов $ZnSe$ с различной концентрацией никеля (образцы № 1–4). Цифры около кривых соответствуют номерам образцов. Сплошная линия — зависимость для чистого образца $ZnSe$ [4]. На вставке — разность между значениями коэффициента теплопроводности образцов 1 и 2 и чистого $ZnSe$ [4].

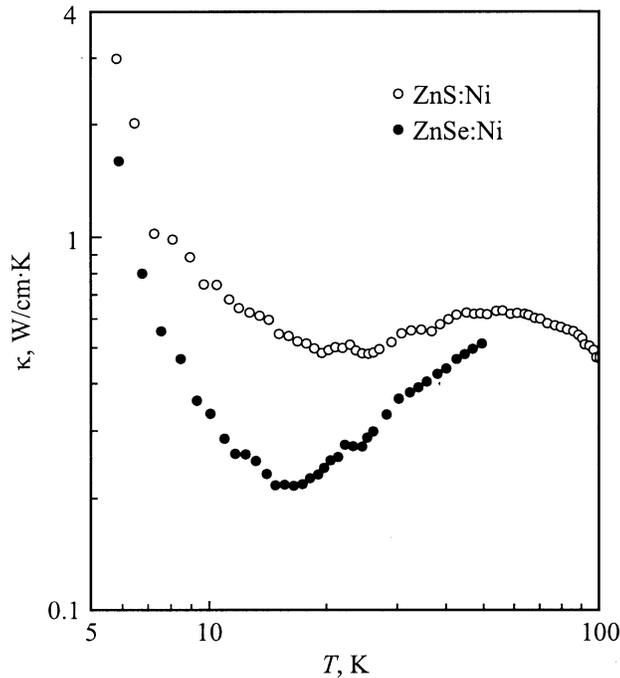


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности κ для образцов ZnSe и ZnS с концентрацией никеля $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

водности на образцах ZnSe:Ni с другой концентрацией никеля и ZnS:Ni. Результаты измерений представлены на рис. 1, 2. На рис. 1 для сравнения приведен график для чистого ZnSe из работы [4].

Результаты измерений и их обсуждение

Результаты измерений свидетельствуют о том, что температурная зависимость коэффициента теплопроводности для ZnS:Ni имеет минимум при температуре 23 К. Он менее четко выражен, чем минимум теплопроводности для ZnSe:Ni, что может быть обусловлено более низкой концентрацией никеля в ZnS по сравнению с образцами № 3, 4. Такой характер температурной зависимости теплопроводности может быть объяснен совпадением частоты фононов либо с энергетическим зазором между состояниями примесного центра, либо с частотой колебаний решетки. Первое предположение использовалось для объяснения температурной зависимости теплопроводности в образцах CdTe:Fe и ZnS:Fe, где расстояние между примесными уровнями составляет 2–2.5 eV и возможно рассеяние акустических фононов такой частоты, вызывающих переходы между этими уровнями. Но для примеси никеля расстояние между уровнями на порядок больше, чем для железа. Как и в [1], мы предполагаем существование в кристаллах ZnSe:Ni и ZnS:Ni примесных центров Ni^+ (d^9), заряженных относительно решетки. Подобно тому как это бывает при ионизации примеси светом, происходит

деформация решетки, что в свою очередь ведет к появлению новых колебательных мод кластера $\text{Ni}^+\text{Se}_4\text{Zn}_{12}$, взаимодействующих между собой благодаря значительной ангармоничности [1,2,5]. Именно эти моды вызывают сильное рассеяние фононов, что обуславливает квазирезонансный характер температурной зависимости. Это рассеяние мы назвали А-процессом. В [6] показано, что за величину теплопроводности отвечают так называемые процессы перебора. Их появление связано с учетом в потенциальной энергии взаимодействующих атомов ангармонических членов, пропорциональных третьей и четвертой степеням смещений атомов. При этом $\mathbf{q} = \mathbf{g} + \mathbf{k} + \mathbf{k}'$, где \mathbf{k} и \mathbf{k}' — волновые векторы исходных фононов, а \mathbf{q} — нового фонона. Вектор \mathbf{g} равен либо нулю, либо такому вектору обратной решетки, при котором вектор \mathbf{q} остается в первой зоне Бриллюэна. Если $\mathbf{g} = 0$ (когда $|\mathbf{k} + \mathbf{k}'| < 2\pi/a_0$, где a_0 — постоянная решетки), то никаких процессов перебора не возникает и теплосоппротивление у образца отсутствует. При $\mathbf{g} \neq 0$ возникают процессы перебора, отсутствующие за конечную теплопроводность. Высокую эффективность А-процесса можно объяснить следующим образом. Ангармонические моды обуславливаются движением ионов первых двух координационных сфер, окружающих ион примеси. Размеры этих сфер сравнимы с размером элементарной ячейки (в кластере $\text{Ni}^+\text{Se}_4\text{Zn}_{12}$ расстояние Ni–Se $b \approx 0.433a_0$, а расстояние Ni–Zn $d \approx 0.707a_0$). Поэтому данным модам соответствуют квазиимпульсы $q_b = (2\pi/0.866a_0)$ и $(2\pi/1.414a_0)$, сравнимые с вектором обратной решетки, и при рассеянии фононов на таких модах импульс фононов может стать равным вектору обратной решетки, что обуславливает процессы перебора.

Для объяснения резонансного характера температурной зависимости теплопроводности наших материалов рассмотрим форму потенциальной энергии атомов. При учете ангармонических членов третьего и четвертого порядков форма потенциала существенно меняется. При низких температурах атом как осциллятор находится близко к минимуму и является гармоническим. При повышении температуры начинает сказываться ангармоничность четвертого порядка за счет перехода в область более высоких энергий при взаимодействии с фононами. В этой области частота ангармонических мод зависит от амплитуды. Вид этой зависимости в большинстве случаев неизвестен, но он должен соответствовать условию образования резонансной ангармонической моды. Взаимодействовать с осциллятором могут лишь те фононы, энергия которых соответствует частоте его колебаний. Но лишь часть таких фононов имеет квазиимпульс, удовлетворяющий условию $|\mathbf{k} + \mathbf{k}'| \geq 2\pi/a_0$, необходимому для осуществления процессов перебора (здесь \mathbf{k} и \mathbf{k}' — квазиимпульсы осциллятора и фонона). Теплосоппротивление будет максимальным при температуре, которой соответствует максимум в распределении фононов в области, удовлетворяющей двум вышеназванным условиям. Именно этим объясняется резонансный характер

температурной зависимости теплопроводности, а также происхождение наблюдаемых в эксперименте температурных минимумов теплопроводности: они соответствуют ионам селена и серы (каждый из них имеет свою частоту, и для образца Zn:Ni минимум смещен вправо). В нашем случае для образцов ZnSe:Ni минимумы соответствуют частотам акустических фононов 0.5 THz, а для образцов ZnS:Ni — 0.6 THz.

Таким образом, кристаллах ZnSe:Ni и ZnS:Ni обнаружен резонансоподобный характер температурной зависимости теплопроводности, что явилось подтверждением сделанного в работе [3] предположения о том, что механизмом рассеяния фононов на ангармонических модах является процесс переброса. Эффективность этого процесса при двух температурах еще раз подтвердила вывод о сильной ангармоничности мод кластеров исследуемых материалов. Данный механизм нуждается в дальнейшем изучении.

Список литературы

- [1] V.I. Sokolov, E.A. Shirokov, A.N. Kislov, V.G. Mazurenko. Phys. Stat. Sol. (b) **221**, 553 (2000).
- [2] V.I. Sokolov, E.A. Shirokov, A.N. Kislov, V.G. Mazurenko. J. Cryst. Growth **214/215**, 304 (2000).
- [3] В.И. Соколов, А.Т. Лончаков. Письма в ЖЭТФ **73**, 11, 708 (2001).
- [4] G.A. Slack. Phys. Rev. **B6**, 3791 (1972).
- [5] А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко, В.И. Соколов, А.Н. Вараксин. ФТТ **39**, 2147 (1997).
- [6] R.E. Peierls. Ann. Phys. **3**, 1055 (1929).